im schwierigen und verwickelten Felde der Empyreumata noch wenige Arbeiten gemacht habe, so danke ich ihm für eine Nachsicht, die ich nöthig habe, weil ich das Feld wirklich, mit meinen Kräften verglichen, für etwas schwer halte; bemerken muß ich aber doch, daß man falsch schließt, wenn man glaubt, daß, wer viel gearbeitet hat, auch deshalb schon viel Erfahrung eingesammelt. Es hat sich in der Wissenschaft oft schon zugetragen, daß ein Gegenstand erst durch die unrechte Behandlung recht dunkel geworden ist.

Indem ich meine Leser wegen der Länge dieses Aufsatzes um Nachsicht ersuche, verspreche ich künftig nur solche Kritiken zu beantworten, wo den von mir aufgeführten Thatsachen widersprechende Thatsachen angegeben werden.

XII. *Anwendung des Bleis zur Eudiometrie;* *von Hrn. Theod. de Saussure.*

(*Biblioth. universelle, N. S. T. II p. 170.*)

Bekanntlich absorbirt gekörntes Blei, beim Schütteln mit Luft in gewöhnlicher Temperatur, Sauerstoff aus derselben. Diese bisher nicht benutzte Eigenschaft liefert, mit Hülfe eines höchstens dreistündigen Schüttelens, ein Verfahren, welches den Sauerstoffgehalt der Luft bis auf 0,001 finden läßt, und in mehrfacher Hinsicht Vorzüge vor den gebräuchlichen Eudiometern besitzt ¹⁾.

1) Hinsichtlich anderer in neuerer Zeit vorgeschlagenen eudiometrischen Versuchen sehe man den Aufsatz von Brunner in diesen Annal. Bd. XXVII S. I. P.

Als Gefäß zu dieser Operation nehme ich gewöhnlich einen Kolben oder eine Retorte, auf deren Hals eine metallene Zwinge festgekittet ist, welche außerhalb Ausschnitte zur Aufnahme eines Schlüssels besitzt. Diese Zwinge enthält das 4 bis 5 Millimeter hohe Gewinde einer Schraubenmutter, zur Aufnahme eines metallenen Schraubenstößels mit vierkantigem Knopf, zu welchem ebenfalls ein Schlüssel paßt. Auf die Zwinge des Kolbens legt sich ein sechs Millimeter breiter Rand, der unterhalb mit einem angefetteten Lederring versehen ist. Diese Schlüssel dienen dazu, den Schraubenstößel stark anzuziehen, und zugleich bei Verschiebung des Gefäßes die unmittelbare Berührung desselben mit den Händen zu verhüten.

Zu den meisten meiner eudiometrischen Versuche mit der gemeinen Luft habe ich Retorten von 150 bis 250 Cubikcentimeter Raumgehalt angewandt. Ihr Hals ist ungefähr 15 Centimeter lang, und faßt etwa ein Drittel oder Viertel so viel als die Kugel, damit die Absorption des atmosphärischen Sauerstoffs in diesem Hals gemessen werden könne.

Diese Gefäße müssen eine Glasdicke von wenigstens einem Millimeter besitzen, damit sie beim Schütteln mit den Hagelkörnern nicht springen. Die Hagelkörner müssen von den kleinsten seyn, die im Handel vorkommen, 88 ungefähr ein Gramm wiegen.

Zu jeder Analyse nimmt man davon ein bestimmtes Gewicht, etwa ein Fünftel von dem zur Füllung des Gefäßes erforderlichen Wassers.

Dem trocknen Hagel muß man ungefähr ein Siebenzehntel seines Gewichts Wasser hinzusetzen; nimmt man mehr oder weniger, verzögert sich die Oxydation des Bleis. Ueberschüssige Flüssigkeit hat außerdem den Nachtheil, daß sie einen für die Volumbestimmung des Gasrückstandes schädlichen Schaum veranlaßt. Das Wasser, wel-

ches den Hagel benäfst, beträgt demnach nicht 1,5 Volumprocente von der analysirten Luft.

Die mit dem angefeuchteten Hagel beladene Retorte stellt man 2 bis 3 Stunden lang an freie Luft, oder erneut, zur Abkürzung der Operation, die Luft darin mittelst eines Blasebalgs, dessen Spitze sich in einem gekrümmten Robre endigt. Nachdem man die Temperatur und den Druck beobachtet hat, verschließt man die Retorte mit den vorhin erwähnten Schlüsseln.

Analysirt man eine andere Luft als die atmosphärische, so nimmt man statt des eudiometrischen Kolbens eine kleine umgekehrte Retorte, deren Hals in einem Hahn endigt und deren Bauch den benäfasten Hagel enthält. Diese evacuirt man und läßt dann das zu untersuchende Gas einströmen. In mehreren Fällen ist man auch des Gebrauchs der Luftpumpe und des Hahnes überhoben, und braucht nur die mit Hagel beladene Retorte mit Wasser zu füllen; man läßt alsdann das Wasser über der pneumatischen Wanne durch das Gasgemenge verdrängen, durch Neigen der Retorte die Hagelkörner, die in ihren Zwischenräumen das zur Oxydation erforderliche Wasser zurückhalten, abtropfen, schließt die Retorte durch den Schraubenstöpsel, schüttelt sie mit dem Hagel, und mißt endlich den Gasrückstand, indem man ihn in eine graduirte Röhre treten läßt. Unmittelbar vor dieser Operation muß man die verschlossene Retorte in Wasser tauchen, dessen Temperatur niedriger ist als die bei der man das Gas eingeführt hat. Es erfolgt dann eine momentane Condensation, welche den Zweck hat, ein zufälliges Entweichen des Gases zu verhüten, welches eintreten würde, wenn es keine Volumsverringeringung erlitten hätte.

Ich kehre zur atmosphärischen Luft zurück, deren Analyse mehr Genauigkeit gestattet. Die benäfasten Bleikörner, welche bis dahin nicht auf die Luft einwirkten,

weil man sie nicht bewegte, müssen nun stark geschüttelt werden ¹⁾, und zwar blofs in dem Bauch des Kolbens, damit der Hals desselben nicht beschmutzt werde. Sie bekleiden sich mit einem gelben Ueberzug, der nach dreistündiger Bewegung eine graue Farbe annimmt. Diese graue Farbe, die von der Vermengung des gelben Oxyds mit sehr zertheiltem Blei herrührt, ist eine sichere Anzeige der gänzlichen Absorption des Sauerstoffs. Diefes Verfahren liefert sehr reines Stickgas, welches niemals irgend eine Verringerung durch Salpetergas erleidet. Der Verschluss mit dem blofsen Schraubenstöpsel ist so sicher, dafs man das Schütteln des Hagels auf unbestimmte Zeit unterbrechen könnte.

Nachdem man auf einer Wage, die noch ein Centigramm angiebt, das Gewicht der Retorte bestimmt hat, öffnet man dieselbe umgekehrt unter Wasser, versieht sie statt des Stöpsels mit einem offenen Hahn, befestigt sie auf einem Gestell, welches ihren Bauch mit einer ringförmigen Zange umfasst, bestimmt den Druck und die Temperatur der Atmosphäre, und schließt den Hahn, der so leicht drehbar seyn mufs, dafs dieser Verschluss ohne Berührung des Kolbens zu bewerkstelligen ist. Der Unterschied zwischen dem Gewicht der Retorte, wenn sie blofs mit dem eingedrungenen Wasser, und wenn sie ganz mit Wasser gefüllt ist, giebt das Volum des nicht absorbirten Gases.

Auf ähnliche Weise misst man das Luftvolum vor der Absorption, wobei man, wie im vorigen Fall, auf das approximative Gewicht der verdrängten Luft oder Gasart Rücksicht nimmt.

Wäre der Hals des Kolbens graduirt, so könnte man die Absorption sogleich ablesen; allein diese Bestimmung würde zu ungenau und die Theilung auf einem weiten und unregelmässigen Halse zu mangelhaft seyn, als dafs nicht die Wägung vorzüglicher wäre.

1) Was mittelst einer Maschine bewerkstelligt werden kann.

Obgleich ich dieß Verfahren zu den gewöhnlichen Untersuchungen nicht statt des Voltaschen angewandt wissen will, da dieß die Schnelligkeit seiner Ausführung vor den andern voraus hat und bei mehreren Analysen unumgänglich ist, so hat doch die Oxydation des Bleies hinsichtlich der Genauigkeit folgende Vorzüge.

Die Bestimmung des Sauerstoffs durch Verbrennung mit Wasserstoff hat das Ueble, daß sie von der Reinheit dieses Gases und der Zerstörung des Stickstoffgases bedingt wird.

Die meisten Chemiker stimmen in dem Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft, wie er vom Voltaschen Eudiometer angegeben wird, nicht überein. Um bloß von denen zu reden, die ausführliche Untersuchungen in dieser Beziehung angestellt haben, will ich nur anführen: die HH. v. Humboldt und Gay-Lussac, welche 21 Sauerstoff in 100 Luft gefunden haben ¹⁾; Dalton, welcher 20,7 und 20,8 fand ²⁾; Henry, welcher, seiner Angabe nach, sich nicht überzeugete, ob der Gehalt 20 oder 21 betrage ³⁾; Thomson, welcher denselben auf 20 reducirt ⁴⁾.

Sieht man ab von den zufälligen Fehlern, welche bei dem Volta'schen Apparat unvermeidlich sind, so scheint der Unterschied zwischen den angeführten Resultaten hauptsächlich aus der verschiedenen Menge des mit der Luft zur Verbrennung gemengten Wasserstoffgases zu entspringen. Die HH. v. Humboldt und Gay-Lussac vermengten die Luft zu diesem Behufe mit einem gleichen Volum Wasserstoffgas, und fanden dadurch, wie gesagt, 21 Procent Sauerstoff. Andere setzten der Luft

1) *Journ. de phys. par Delamétherie, t. LX.*

2) *Annals of philosoph. Vol. X.*

3) *Elem. of exper. chemistry, 11e edit. Vol. I p. 316.*

4) *Principl. of chemistr. Vol. I p. 91.*

pur die Hälfte ihres Volums an Wasserstoff hinzu ¹⁾): allein diese Gemenge hat mir nur 20,6 Proc. Sauerstoff gegeben, unter denselben Umständen, unter denen ich bei der andern Operation 21 Proc. erhielt.

Ich muß hiebei bemerken, daß das Gemeng von 2 Th. Luft mit 1 Th. Wasserstoff den Vorzug hat, daß es den Gebrauch des Voltaschen Eudiometers sehr erweitert, auch auf die Analyse der verdorbenen Luft, die man bei Versuchen über das Athmen und die Gährung zu zerlegen hat; denn 100 Th. verdorbene Luft, die 88 Stickgas und 12 Sauerstoff enthält, kann bei Vermengung mit 50 Wasserstoff durch eine einzige Detonation analysirt werden; während 100 verdorbener Luft, die 84 Stickgas und 16 Sauerstoff enthält, sich nicht durch den elektrischen Funken entzünden lassen, wenn ihnen ein gleiches Volum oder 100 Wasserstoff hinzugefügt wird. Unnötig ist wohl die Bemerkung, daß, wenn man die Analyse mittelst eines Zusatzes von Sauerstoff (der seinerseits eine besondere Analyse erfordert) bewerkstelligt, die dadurch eingeführte Verwicklung des Verfahrens kein genaues Resultat liefern kann ²⁾).

Die

1) Berzelius, *Traité de chimie*, Vol. I p. 394.

2) Läßt man ein Gemeng von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff detoniren, ohne deren Verhältnisse im Voraus annähernd zu kennen, so kann man nicht wissen, ob der Verpuffungsrückstand Sauerstoff und Stickgas oder Wasserstoff und Stickgas sey, und man ist in Ungewißheit, ob man zur Analyse dieses Rückstands Wasserstoff oder Sauerstoff hinzuzusetzen habe. Oft geht das Gas bei dem Probiren ganz verloren. Folgende Bemerkung wird hier von Nutzen seyn. Wenn man nach der Verpuffung über Wasser keinen weißen Rauch im Eudiometer erblickt, enthält es Wasserstoff. Erblickt man einen weißen, lange verweilenden Dampf, so enthält es Sauerstoff. Dieser Dampf dehnt nach einiger Zeit den Gasrückstand, nach seiner Erkaltung aus. Er wird durch Aetzkalklauge schnell zerstört; allein zwei bis drei Umgießungen in Wasser reichen nicht hin, diese augenblicklich zu bewirken. Dieser Rauch besteht hauptsächlich aus Wasser

Die Absorption des Sauerstoffs durch das Blei hat den Vorzug, daß sie keine fremde Substanz in den zu untersuchenden Körper einführt, während bei der gänzlichen Verbrennung des Sauerstoffs der Rückstand mit Wasserstoffgas verunreinigt ist ¹).

Das Phosphor-Eudiometer hat den Nachtheil, daß es bei den Analysen einen Rückstand giebt, der mit Phosphordampf, Phosphorwasserstoffgas und dem dieses Gas begleitenden Wasserstoff verunreinigt ist. Diese Gase werden nicht durch den Phosphor erzeugt, sondern durch die verlängerte Berührung des Wassers mit dem Phosphoroxyd. Wiewohl man diese Fehlerquellen zum großen Theil vermeidet, wenn man den Gasrückstand mit Kalilauge wäscht, so erzeugen sie doch keine Unsicherheit, welche den Sauerstoffgehalt der Luft zwischen 20 und 21 schwanken läßt. Enthält die Luft eine bedeutende Menge Wasserstoff, so ist das Verfahren mit Phosphor, selbst in der Kälte, nicht anwendbar.

Die eudiometrische Analyse durch Blei ist genauer, als die durch die Schwefelalkalien, wegen der großen Menge Wasser, die letztere erfordert. Ist das Wasser nicht mit Stickgas gesättigt, so absorbirt es eine gewisse Menge davon; ist es damit gesättigt, so tritt es dem Gasrückstand von der Operation einen Theil desselben ab. Das Blei hat auch den Vorzug vor den Schwefelalkalien, wenn es sich darum handelt, den Sauerstoffgehalt bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffgasen zu bestimmen; denn diese werden durch die Lösung des Schwefelalkalis, je nach ihrer Temperatur und Concentration, mehr oder weniger stark absorbirt.

Die eudiometrischen Anzeigen des Bleis erlangen ei-

und salpetersaurem Ammoniak mit Ueberschuß an Säure. Wenn der Rückstand von der Verpuffung Wasserstoff enthält, so wirkt die durch diese Operation entstandene Flüssigkeit nicht auf Reagenzpapiere.

1) Berzelius, *Traité de chimie*, Vol. I p. 375.

Poggendorff's Annal. Bd. XXXVIII.

nen hohen Grad von Genauigkeit, wenn man, statt das absorbirte Sauerstoffgas zu messen, dasselbe durch die Gewichtszunahme des Metalls bestimmt. Man trocknet dann den Rückstand, dessen Zusammensetzung noch nicht genau bestimmt ist, im Vacuo und in dem Gefäße selbst, wo die Oxydation erfolgt ist.

In Berührung mit Wasser absorbirt das Blei die Kohlensäure aus der Luft. Die freie Luft, welche ich analysirt habe, enthält zu wenig von dieser Säure, als daß nicht ihre Absorption bei einem einzigen Versuch mit den Beobachtungsfehlern vermenget seyn könnte. Anders ist es bei einem Mittelwerth aus mehreren Analysen. Das, welches ich aus bei Tage angestellten Analysen abgeleitet habe und welches in der folgenden Tafel enthalten ist, zeigt, daß 100 Volumtheile Luft 21,05 Sauerstoff und Kohlensäure enthalten. Zieht man hievon die mittlere Menge der letzteren ab, die sich nicht sehr von 4 auf 10000 Luft entfernt, so findet man, daß 100 Volumtheile Luft 21,01 Volumtheile Sauerstoff enthalten.

Resultate der Analyse der Luft durch Blei, bei Tage

Zeit und Ort der Beobachtung.		Wetter.	Absorption durch Blei in 100 Luft.
Mitten im Genfer See	18. Juli	Ruhig, heiter	21,08
Chambeisy ¹⁾	3. Aug.	heiter, schwacher N. O.	20,98
dito	16. -	heiter, mäßiger SVV.	21,03
Straße von Genf	25. -	heiter, schwacher NO.	21,03
Chambeisy	27. -	regnig, sehr heftiger SVV.	21,13
dito	27. -	dito dito	21,75
dito	13. Sept.	heiter, schwacher NO.	21,08
Mitten im See	13. -	dito dito	21,09
Chambeisy	5. Nov.	bedeckt, ruhig	20,98
dito	21. -	bedeckt, heftiger NO.	21,086
dito	13. Dec.	ruhig, neblig	21,006
dito	24. -	bedeckt, heftiger NO.	21,1
dito	28. -	heiter, heftiger NO.	21
Mitten im See	29. -	halb bedeckt, schwach. SVV.	21,04
Mittel			21,05
Kohlensäure			0,04
Sauerstoff in 100 Luft			21,01.

1) Wiese eine Liene von Genf.